

Production of olefins, used in products e.g. plastics, rubber, detergent, antiknock fuel, aminoacids or vitamin, uses zeolite containing titanium or metal-doped silicate hexagonal mesoporous material for dehydrogenation of alkanes

Patent number: DE10018724

Publication date: 2001-10-25

Inventor:

Applicant: INST BRENNSTOFFCHEMIE UND PHYS (DE)

Classification:

- international: C07C5/333; C07C11/00; C07C11/06; B01J29/89; B01J29/04

- european: C07C5/333D; B01J29/02; B01J29/04G

Application number: DE20001018724 20000415

Priority number(s): DE20001018724 20000415

Abstract of DE10018724

In the production of olefins from alkanes, a zeolite containing titanium and/or a silicon-rich mesoporous material hexagonal structure, of the M41S class, which contains a group IVB, VB, VIB, VIII, VIIIB, IB, VA or VIA metal, is for dehydrogenation.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 18 724 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 18 724.2
㉔ Anmeldetag: 15. 4. 2000
㉕ Offenlegungstag: 25. 10. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 5/333
C 07 C 11/00
C 07 C 11/06
B 01 J 29/89
B 01 J 29/04
// (B01J 29/04,
103:40)

DE 100 18 724 A 1

⑦① **Anmelder:**
Institut für Brennstoffchemie und phys.-chem.
Verfahrenstechnik Rheinisch-Westfälische
Technische Hochschule Aachen, 52074 Aachen, DE

⑦② **Erfinder:**
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Darstellung von Olefinen aus Alkanen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen. Sie basieren entweder auf Molekularsieben der M41S-Familie oder auf titanhaltigen Zeolithen. C₂-C_n Alkane können in dieser Reaktion eingesetzt werden. Die Katalysatoren der M41S-Familie enthalten ein oder mehrere Übergangsmetalle. Im Fall, daß die Übergangsmetalle in dem Feststoff eingeschlossen sind, wie z. B. bei MCM-41, werden hohe Selektivitäten und gute Umsätze erzielt. Weiterhin ist es möglich, Übergangsmetalle auf der Oberfläche des Katalysators zu imprägnieren. Die Aktivität wird dadurch im Vergleich zu dem Einschlußverfahren leicht verschlechtert.

Es hat sich gezeigt, daß titanhaltige Zeolithe geeignet für die oxidative Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen sind. Entscheidend für die Aktivität ist das Vorliegen Titans im Zeolithgerüst, das durch den Einbau des Titans in die Struktur eines beliebigen Zeolithen erreicht werden kann. Daher ist die vorliegende Erfindung nicht auf spezielle Zeolithtypen oder Topologien beschränkt.

Die Zugabe von Wasser vor der Reaktionszone hat sich als positiv bewiesen. Die Aktivität der Katalysatoren kann durch Sulfatisierung weiter gesteigert werden.

DE 100 18 724 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein katalytisches Verfahren, das durch oxidative Dehydrierung aus Alkanen Olefine erzeugt. Es werden geeignete Katalysatoren und Methoden beschrieben, wie diese Katalysatoren modifiziert werden können.

Stand der Technik

[0002] Es besteht ein großer Bedarf an dehydrierten Kohlenwasserstoffen als Einsatzstoffe für großtechnische, industrielle Prozesse. Die dehydrierten Kohlenwasserstoffe enthalten eine oder mehr Doppelbindungen und werden in verschiedenen Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie verwendet. Zum Beispiel werden für die Herstellung von Kunststoffen oder synthetischem Kautschuk Ethylen oder Propylen benötigt. Andere Anwendungsgebiete liegen in der Herstellung von Detergentien, hoch kloppfesten Kraftstoffen oder auch von Life Science Produkten wie die essentiellen Aminosäuren oder Vitamine.

[0003] Ethylen, Propylen und Butene werden im wesentlichen durch das Cracken von Naphtha oder LPG, das hohe Anteile an Ethan, Propan und Butan enthält, gewonnen. Den Cracker verläßt ein Gemisch aus Olefinen, die in weiteren Prozessschritten voneinander getrennt werden. Unerwünschte Nebenprodukte sind z. B. Ethan, Acetylen, Propan oder Propin. Die anfallenden Alkane werden entweder erneut im Crackprocess eingesetzt oder der Wärmegewinnung mittels Verbrennung zugeführt.

[0004] Ein wesentliches Ziel der chemischen Industrie ist es, die Verwendung von Einsatzstoffen zu optimieren oder den Anfall von Nebenprodukten zu reduzieren. Das ist ein wesentlicher, nachhaltiger Beitrag zum Umweltschutz. Im Fall der Verwendung von Alkanen kann das Ziel durch sehr selektive, katalytische Dehydrierung zu den entsprechenden Olefinen erreicht werden. Industrielle bestehende Prozesse sind Houdry-Catofin, UOP-Oleflex, Phillips-Star und Snamprogetti-FBD-4. Die gebräuchlichsten Katalysatoren sind entweder auf einem Träger aufgebrachte Metalle oder modifizierte mittelporöse Zeolithe. Katalysatoren des ersten Typs enthalten meist ein der Metall aus Cr, Mo, Ga, Zn und den Metallen der VIII Hauptgruppe des Periodensystems. Ein Beispiel ist Kupferchromat, das auf Aluminiumoxid aufgebracht wird. Die zeolithischen Katalysatoren sind meist vom Typ MFI mit einer geringen Menge Aluminium, um eine hohe Acidität zu vermeiden. Zudem werden die Zeolithe mit Edelmetallen und Promotoren wie Sn imprägniert. Ein Beispiel dieser Katalysatorklasse ist ein Pt/Sn-ZSM-5 Zeolith, der 0,1 bis 20 gew.% Platin und 0,1 bis 20 gew.% Zinn enthält [Lit].

[0005] Die direkte Dehydrierung von Alkanen ist eine Gleichgewichtsreaktion. Dabei verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht erst bei relativ hohen Temperaturen zu der Seite der Olefine. Dies ist gleichzeitig auch der größte Nachteil des Verfahrens der direkten Dehydrierung von Alkanen. Für nennenswerte oder industriell interessante Ausbeuten an Olefin muß das Verfahren bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden. Die Temperaturen liegen zum Teil über den Temperaturen, die für das Cracken gebräuchlich sind, so daß sich für die direkte Dehydrierung eine schlechtere Selektivität zum Olefin durch Nebenreaktionen ergeben kann. Ein weiterer Nachteil der direkten, katalytischen Dehydrierung ist die schnelle Desaktivierung der Katalysatoren durch Verkoken.

[0006] Die Idee der oxidativen Dehydrierung ist durch gleichzeitige Zugabe von Sauerstoff zur Reaktion die Beschränkungen durch das thermodynamische Gleichgewicht aufzuheben, die Reaktionstemperaturen zu senken und die Verkokung des Katalysators zu vermeiden. Nachteilig auf die Reaktionselektivität wirkt sich die mögliche Totaloxidation des Alkans aus. Hier gilt es geeignete, neue Katalysatoren für diese Reaktion zu finden. Ein weiterer Vorteil der oxidativen Dehydrierung ist, daß durch die Umsetzung von Sauerstoff mit dem freiwerdenden Wasserstoff genügend Energie für die Dehydrierung des Alkans zum Olefin in situ erzeugt wird. Unter optimalen Bedingungen muß keine zusätzliche Energie zugeführt werden, wie dies bei der endothermen direkten Dehydrierung der Fall ist.

[0007] Gemäß Cavani, F. and Trifiro, F. in *Catalysis Today* 24 (1995), s. 307-313 existieren zwei Grundtypen von Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Ethan. Diese Typen sind a) basierend auf Metallionen und -oxiden der Gruppen IA und IIA, welche ebenfalls im Methan Coupling aktiv sind und b) basierend auf Übergangsmetalloxiden. Für Katalysatoren des Typs a) wird ein Mechanismus über den Weg eines Ethyl-Radikals angenommen, da bei diesen Katalysatoren recht hohe Temperaturen – über 700°C – benötigt werden. Auf der Oberfläche des Katalysators wird die Ethyl-Radikalbildung aus adsorbiertem Ethan initiiert und im weiteren Verlauf desorbieren Ethylradikale und reagieren in der Gasphase mit Sauerstoff zu Ethylen. Beispiele solcher Katalysatoren sind Li/Mg/O, Li₂O/TiO₂, LiCl/NiO, LiCl/MnO und LiCl/Sm₂O₃. Für Katalysatoren vom Typ b) wird ein Redox-Mechanismus vermutet. Dabei wird der Katalysator von dem Kohlenwasserstoff reduziert und von dem vorhandenen Sauerstoff wieder oxidiert. Industriell ist es möglich bei einer derartigen Reaktion Reduktion und Oxidation des Katalysators räumlich zu trennen. So werden höhere Ausbeuten erzielt. Katalysatoren auf der Basis von Selten-Erdoxiden zeigen eine bemerkenswerte Aktivität. Andere Katalysatoren basieren auf Vanadiumoxiden. Zum Beispiel wird von einem Mo/V/Nb Mischoxidkatalysator berichtet, der bei so niedrigen Temperaturen wie 250°C aktiv ist. Keine homogen-katalysierte Reaktion wurde für Katalysatoren vom Typ b) beobachtet. Die gesamte Reaktion ist heterogen-katalysiert. Bei höheren Temperaturen neigen die Katalysatoren dazu, höhere Mengen an Essigsäure zu bilden.

[0008] In der Literatur werden fünf unterschiedliche Typen von Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung von Propan beschrieben. Das sind a) Metallmischoxide, b) Oxide der Selten-Erdenmetalle, c) Metallphosphate, d) Heteropoly-säuren und e) Zeolithe. Für Metallmischoxide wie z. B. Nickelmolybdat (US 5,254,779 (Mazzochia et al.)), Magnesiumvanadat (Blasco et al., *Journal of Catalysis* 152(1995), p. 1-17) oder Magnesiummolybdate (Blasco et al., *Journal of Catalysis* 152(1995), p. 1-17) wurden Ausbeuten zwischen 15-20% beobachtet. Die Selektivität zu Propylen ist recht gering und größere Menge der Produkte der Totaloxidation (CO und CO₂) entstehen. Mit Katalysatoren vom Typ b) werden relativ hohe Selektivitäten zu Propylen erreicht, die zu Ausbeuten bis zu 30% führen (Zhou et al. *Catalysis Today* 51(1999), p. 161-175). Dort wird beschrieben, daß Proben nach einer Stunde gezogen werden. Die Autoren erwähnen nicht, ob der Katalysator über eine längere Reaktionsdauer stabil ist oder an Aktivität verliert. Die Bildung von Carbo-

naten über die Zeit bei Reaktionsbedingungen wurde nicht untersucht. Katalysatoren vom Typ c) erscheinen für die oxidative Dehydrierung von Propan nicht sehr geeignet, obwohl sich mit diesen Systemen gute Ergebnisse bei der Verwendung von Ethan oder Butan als Edukt ergaben. Wesentlicher Nachteil der Klasse Katalysatoren vom Typ d) ist die beschränkte Temperaturstabilität der Heteropolysäuren. Sie können lediglich bis zu einer Temperatur von 380°C eingesetzt werden. Bei diesen Temperaturen werden sehr hohe Selektivitäten erreicht, jedoch ist der Umsatz sehr niedrig (Ueda et al. Applied Catalysis A: General 182(1999), p. 357–363). Katalysatoren vom Typ e) sind Metall enthaltende Zeolithe. Die Metalle sind in der Regel in die Kristallstruktur des Zeolithen eingebaut. Im Vergleich zu den Metallmischoxiden können die eingebauten Metalle im Zeolithen nur tetraedrisch koordiniert vorliegen. Diese einheitliche Koordination der Metalle wird als der wesentliche Vorteil der Zeolithe gegenüber anderen Systemen in der oxidativen Dehydrierung von Propan gewertet. Die besten bisher bekannten Zeolithsysteme sind VS-1 (Trifiro et al., Catalysis Today 51(1999), p. 561–580) und VAPO-5 (Blasco et al. Journal of Catalysis 152(1995), p. 1–17). Die Reaktion mit Zeolithen wird bei 550°C in Anwesenheit von Propan, Sauerstoff und Helium oder Stickstoff als verdünnende Komponente durchgeführt. Für VS-1 wird eine Ausbeute von ca. 30% bei einer Selektivität zu Propylen von ca. 80% und einem Umsatz von ca. 38% beschrieben. In dem gleichen Übersichtsartikel werden Daten für die Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz gegeben. Unter konstanten Reaktionsbedingungen werden dort 50% Selektivität bei 30% Umsatz erreicht. Wird die Kurve auf 40% Umsatz extrapoliert erscheint ein erneuter Anstieg der Selektivität auf 80% als eher unwahrscheinlich. Für VAPO-5 wird angenommen, daß das in die Kristallstruktur eingebaute tetraedrisch koordinierte Vanadium das aktive Zentrum ist. Ausbeuten bis zu 20% werden an diesem Katalysator erreicht, wobei die Selektivität mit steigendem Umsatz stark abfällt. Die vorliegende Erfindung löst dieses Problem durch die Verwendung sehr selektiver, heterogener Katalysatoren in der oxidativen Dehydrierung.

Beschreibung

[0009] Die Alkane, die sich für die vorliegende Erfindung eignen, sind bei Raumtemperatur dampfförmig oder verdampfen bis zu einer Temperatur von 600°C in einer Gesamtdruckspanne von 0,1 bis 10 bar. Im allgemeinen sind dies lineare oder verzweigte C₂- bis C₂₀-Alkane, speziell die Kohlenwasserstoffe, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders geeignet sind Ethan, Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pentan, iso-Pentane, n-Hexan, iso-Hexane, n-Heptan, iso-Heptane, n-Oktan und iso-Oktane.

[0010] Die oxidative Dehydrierung von Alkanen zu den entsprechenden Olefinen wird in Gegenwart von Sauerstoff allein oder eines Gemisches von Sauerstoff und Stickstoff durchgeführt, die unabhängig voneinander oder gemeinsam in Form von Luft zudosiert werden können. Die Zugabe von Wasser im Bereich von 0,1–80%, speziell 1–40%, hat sich für die Erhöhung der Ausbeute der Reaktion als sehr vorteilhaft erwiesen. Die molaren Konzentrationen des Alkans im Zustrom liegen bevorzugt in einem Bereich von 1–30%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 1–15%. Das molare Sauerstoff/Alkan-Verhältnis liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1–25, besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,5–10. Stickstoff ist eine inerte Komponente und wird nach Bedarf ergänzt.

[0011] Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt in einem Bereich von 100–800°C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 200°C–600°C. Die Reaktion kann unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Bevorzugt liegt der Gesamtdruck in einem Bereich von 0,1 bis 100 bar, besonders bevorzugt sind Gesamtdrucke von 0,5 bis 30 bar und insbesondere von 1–10 bar.

[0012] Im allgemeinen ist die Verwendung des Katalysators nicht auf bestimmte Reaktortypen und -formen beschränkt. Besonders bevorzugt werden Festbettreaktor, Wirbelschichtreaktor und Riserreaktor. Obwohl bei dem vorliegend beschriebenen Katalysatoren kein Verkoken festgestellt wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen Verkoken auftritt. Das wird dann im allgemeinen auf 2 verschiedenen Wegen gelöst und schränken die vorliegende Erfindung nicht ein. Zum einen wird nach einer bestimmten Reaktionszeit auf Regenerationsbetrieb umgeschaltet und der Katalysator für eine bestimmte Zeit regeneriert bevor wieder zur Reaktion zurückgeschaltet wird. Zum anderen werden Reaktion und Regeneration in zwei verschiedenen Reaktoren kontinuierlich durchgeführt. Dafür sind Reaktorkonzept besonders geeignet, bei denen der Katalysator bereits kontinuierlich bewegt wird, wie z. B. Wirbelschichtreaktoren mit kontinuierlicher Regenerierung. Für die vorliegende Erfindung ist der Festbettreaktor besonders geeignet.

Katalysatoren für die oxidative Dehydrierung

[0013] Die vorliegende Erfindung beschreibt im wesentlichen zwei grundsätzlich verschiedene Katalysatoren. Es sind dies zum einen Katalysatoren auf der Basis von titanhaltigen Zeolithen, bei denen das Titan in die Struktur eingebaut und tetraedrisch koordiniert ist. Zum anderen sind dies Katalysatoren auf der Basis von Molekularsieben vom Typ M41S und deren Modifikationen.

Titanhaltige Zeolithe

[0014] Titanhaltige Zeolithe sind in der Literatur bereits bekannt (Davis, M. E. et al., Microporous Materials, 2(1994), p. 425–437; Schulz-Ekloff, G. et al., Journal of Physical Chemistry B, 101(1997), p. 1305–1311; Szostak, R.; Molecular Sieves, Van Nostrand Rhenhold, New York, 1989) und werden zum Teil in industriellen Prozessen verwendet. Zum Beispiel findet der Titansilikalit-1 Anwendung in verschiedenen Oxidationsreaktionen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel. Der Gebrauch von TS-1 in Gasphasenreaktionen mit Sauerstoff als Oxidationsmittel wurde bisher noch nicht beschrieben. Für die vorliegende Erfindung ist der grundsätzliche Typ des Zeolithen, d. h. die Kristalltopologie, nicht von besonderer Bedeutung. Es können alle Zeolithe verwendet werden, bei denen Titan in die Struktur eingebaut ist. Die Zeolithe sind bis zu hohen Temperaturen thermisch stabil. Die Erfindung ist daher nicht auf bestimmte Zeolith-Typen beschränkt. Die besten Ergebnisse wurden mit TS-1 (Synthese beschrieben in: Davis M. E. et al., Journal

of Catalysis, 151(1995), p. 77-86), TS-2 (Synthese: Roesky, H. W. et al. Angewandte Chemie International Edition, 36(1997), p. 477-479), Ti-beta (Synthese: Roesky, H. W. et al. Angewandte Chemie International Edition, 36(1997), p. 477-479) TBS-1 (Synthese: Gerard, J. et al., Studies in Surface Science and Catalysis, 105 (1997), p. 245-252) und Ti-Y (Synthese: Flanigan, E. M. and Skeels, G. W., A. C. S. Symposium Series, 398(1989), p. 420) erreicht.

5 [0015] Grundsätzlich existieren zwei Methoden Titan in die Struktur des Zeolithen einzubauen. In dem ersten Fall wird Titan während der Synthese dem Reaktionsansatz zugefügt, indem eine geeignete Titanquelle wie z. B. Tetraethylorthotitanat verwandt wird. Andere Verfahren dieser Art sind bekannt als die Fluorid-Methode, die im US-Patent 5,688,484 (Saxton et al.) beschrieben wird. Im zweiten Fall wird Titan in die Struktur des Zeolithen nach der Synthese eingebaut. Die post-synthetischen Methoden werden in der Literatur beschrieben (Bellussi, G. and Fattore, V., Studies in Surface
10 Science and Catalysis, 69(1991), p. 79, Jacobs, P. A. et al., Catalysis Letters, 8(1991), p. 237, Reddy, J. S. and Sayari, A., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1995), p. 23). Es ist z. B. möglich das Aluminium in einem gegebenen Zeolithen mit Titan zu ersetzen, indem eine spezielle Behandlung mit $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ durchgeführt wird (DE 19,545,822, Hölderich et al.) oder Bor in einem Zeolith durch Titan zu ersetzen durch eine Gasphasenbehandlung mit den entsprechenden Metall(oxy)chloriden (Rigutto, Niederer, de Ruiter, von Bekkum, Stud. Surf. Sci. Catal., 84
15 (1994) S. 2245-2252).

[0016] Im allgemeinen ist die Menge Titan, die in den Zeolithen eingebaut werden kann, beschränkt. Der Atomradius von Titan ist deutlich größer als der von Si oder Al. Das führt dazu, daß die Struktur an verschiedenen Stellen kollabiert wenn zu viel Titan eingebaut wird. Daher tritt immer etwas oktaedrisch koordiniertes TiO_2 , sogenanntes Extraframework-Titan, auf. Geringe Mengen Extraframework-Titan beeinträchtigen die Aktivität des Katalysators nicht. Der Bereich in dem TiO_2 auftreten kann liegt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, es ist jedoch besonders bevorzugt den Anteil unter 5 Gew.-% zu halten.

[0017] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung können durch eine Schwefelbehandlung weiter verbessert werden. Mit dieser Behandlung werden auf der Oberfläche des Katalysators Sulfate erzeugt. Der Anteil der Sulfate bewegt sich bevorzugt in einem Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt ist ein Bereich von 0,01-1 Gew.-%. Sulfate können erzeugt werden indem der Katalysator bei hohen Temperaturen mit SO_2 und Sauerstoff oder mit SO_3 oder mit Schwefelsäure behandelt wird. Es ist weiterhin möglich Sulfate auf der Oberfläche zu imprägnieren, indem der Katalysator kontinuierlich in einer Sulfat enthaltenden Lösung gerührt wird und danach das Lösungsmittel abgezogen wird. Dafür eignen sich besonders Schwefelsäure und NaSO_4 , wobei Schwefelsäure besonders geeignet erscheint.

[0018] Weitere Verbesserung der titanhaltigen Katalysatoren wird durch das Imprägnieren weiterer Metalloxide auf der Oberfläche des Zeolithen erwartet. Geeignete Metalle finden sich in den Gruppen des Periodensystems IVb, Vb, Vlb, VIII, VIIIb, Ib, und VIa, besonders geeignet scheinen V, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Sb und Te. Die gewünschten Metallquellen liegen meist in Form eines Salzes, das in Wasser oder anderen Lösungsmitteln gelöst werden kann. Das Metallsalz wird in einer bestimmten Menge Lösungsmittel aufgelöst und dann die passende Menge Feststoff zugegeben. Nachdem das Gemisch für mindesten 1 Stunde kontinuierlich gerührt wurde, kann begonnen werden durch langsames Erhitzen das Lösungsmittel abzuziehen. Danach wird der erhaltene Feststoff bei einer etwas erhöhten Temperatur zwischen 60 und 160°C, wenn Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde liegt der Temperaturbereich zwischen 80-120°C, für mindesten 5 Stunden getrocknet. Darauf folgt eine Kalzination des Feststoffes bei 400-650°C für mindestens 6 Stunden.

40 Katalysatoren vom Typ M41S

[0019] Die Katalysatoren, die in der oxidativen Dehydrierung eingesetzt werden, sind mesoporöse, Silizium enthaltende Materialien, die sich durch eine bestimmte Porengeometrie auszeichnen. Besonders geeignet sind Materialien aus der Gruppe der M41S Materialien. Diese Materialien weisen eine gleichmäßige, hexagonale, mesoporöse Wabenstruktur auf. Die Poren liegen in einem Bereich von 13 bis 100 Å, bevorzugt in dem Bereich von 20 bis 100 Å. Das bekannteste Beispiel für diese Metallsilikate ist der sogenannte MCM-41, welcher gewöhnlich mit Brønsted sauren Zentren synthetisiert wird. Diese Zentren ergeben sich durch das Einbinden von dreiwertigen Elementen wie z. B. Al, Ga, B oder Fe. Die regelmäßige Struktur dieser Materialien weist eine Fernordnung auf, die mit Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann. Es ergibt sich ein charakteristisches Röntgen-Diffraktogramm. Die Synthese und Charakterisierung dieser Materialien wird im Detail im US-Patent US 5,098,684 von Kresge et al. beschrieben. Es wird bevorzugt, daß die Materialien, die in der oxidativen Dehydrierung zum Einsatz kommen, möglichst wenige Brønsted-Zentren besitzen, besonders bevorzugt wird, wenn während der Synthese keine dreiwertigen Elemente eingesetzt werden. Für die katalytische Aktivität der Materialien muß mindestens ein Metalloxid oder eine Gruppe von Metalloxiden während oder nach der Synthese zugegeben werden. Die Metalle entstammen bevorzugt den Gruppen des Periodensystems IVb, Vb, Vlb, VIII, VIIIb, Ib, Va und VIa, besonders bevorzugt sind V, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Sb, Ti und Te. Am besten geeignet ist ein siliziumreicher MCM-41 mit 5% Vanadium, das während der Synthese zugegeben wurde. Die Synthese dieses Materials ist ausführlich in Arnold et al. (Journal of Microporous and Mesoporous Materials 28(1999) p. 353-360) beschrieben.

[0020] Katalysatoren, die die gleiche Kombination und Menge an Metalloxiden enthalten, unterscheiden sich nur unwesentlich in der Reaktion, wenn sie nach einer der folgenden Methoden hergestellt wurden:

- A die Zugabe der Metalle erfolgte während der Synthese
- B die Metalle werden auf der Oberfläche des porösen Trägers imprägniert
- C die gewünschten Metalle werden durch Ionenaustausch mit den dreiwertigen Elementen eingebracht.
- D die Metalle werden durch eine beliebige Kombination der Methoden A-C an den porösen Träger gebunden

65 [0021] Besonders bevorzugt ist es die Metalle während der Synthese zuzugeben. Der jeweilige Anteil der Metalle liegt in einem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt ist ein Anteil von 0,5-10 Gew.-%. In der Summe sollte der Anteil der Metalle am Katalysator nicht mehr als 50 Gew.-% überschreiten, wobei eine obere Grenze von 30 Gew.-%

besonders bevorzugt wird.

Katalysatoren

Katalysator C-1

[0022] 455 g Tetraorthosilikat werden in einem Rundglaskolben unter Ausschluß von Wasser und CO₂ vorgelegt. Nach Zugabe von 7,5 g Tetraethyltitanat werden unter Rühren langsam 800 g einer 25%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde lang gerührt und anschließend langsam erhitzt. Dadurch wird die Hydrolyse beschleunigt und der sich bildende Ethylalkohol abdestilliert. Nach Entfernung des Alkohols werden 1,5 l destilliertes Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung wird in einen Edelstahlautoklaven, der mit einem Rührer ausgestattet ist, überführt. Das Gemisch wird auf 175°C erhitzt und für 10 Tage unter autothermaletem Druck gerührt. Anschließend wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, das feinkristalline Produkt abgefiltriert, gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und dann für 6 Stunden bei 550°C kalziniert.

Katalysator C-2

[0023] 10 g eines Pulvers von Katalysator C-1, 55 ml konzentrierter Schwefelsäure und 150 ml destilliertem Wasser werden in einem Kolben vorgelegt und für ungefähr eine Stunde gerührt. Danach wird die Temperatur stetig erhöht und die Flüssigkeit abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird über Nacht bei 150°C getrocknet und dann für 6 Stunden bei 550°C kalziniert.

Katalysator C-3

[0024] 4 g einer Siliziumquelle (Cab-osil M-5) werden in einen Polypropylen Gefäß gefüllt und mit 112 g destilliertem Wasser vermischt. Unter ständigem Rühren werden 18,90 g TDTMABr (Tetradecyltrimethylammoniumbromid) zugegeben. Danach werden 56 g einer 20 gew.%igen Lösung TEOH (Tetraethylammoniumhydroxid) vorsichtig zugegeben. Daran schließt sich die Zugabe von 1,3 g VOSO₄ · 5H₂O an. Bevor 18 g einer Siliziumquelle (Cab-osil M-5) zugegeben werden, wird das Gemisch für eine Stunde gerührt. Danach werden weitere 5 Stunden gerührt. Nun wird das Polypropylengefäß verschlossen und auf 100°C für 168 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert und sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült. Das Pulver wird bei 100°C getrocknet und nachher bei 540°C für 6 Stunden kalziniert.

Katalysator C-4

[0025] 4 g einer Siliziumquelle (Cab-osil M-5) werden in einen Polypropylen Gefäß gefüllt und mit 112 g destilliertem Wasser vermischt. Unter ständigem Rühren werden 18,90 g TDTMABr (Tetradecyltrimethylammoniumbromid) zugegeben. Danach werden 56 g einer 20 gew.%igen Lösung TEOH (Tetraethylammoniumhydroxid) vorsichtig zugegeben. Bevor 18 g einer Siliziumquelle (Cab-osil M-5) zugegeben werden, wird das Gemisch für eine Stunde gerührt. Danach werden weitere 5 Stunden gerührt. Nun wird das Polypropylengefäß verschlossen und auf 100°C für 168 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Feststoff abfiltriert und sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült. Das Pulver wird bei 100 °C getrocknet und nachher bei 540°C für 6 Stunden kalziniert. 10 g des erhaltenen Pulvers werden mit 200 ml destilliertem Wasser in einen Kolben gefüllt. 1,40 g VOSO₄ · 5H₂O werden der Lösungen zugegeben. Nachdem ungefähr 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Temperatur stetig erhöht und die Flüssigkeit abgezogen. Der Feststoff wird über Nacht bei 130°C getrocknet und dann bei 540°C für 6 Stunden kalziniert.

Referenzkatalysator R-1

[0026] Aus 8,9 g Mg(HO)₂, 15,4 g NH₄VO₃ und 450 ml wird eine klare Lösung erzeugt und für ungefähr eine Stunde gerührt. Dann werden 6,5 g Zitronensäure in 50 ml destilliertem Wasser aufgelöst und der Vorlage zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird solange verdampft bis sich eine zähe Mischung einstellt. Diese zähe Mischung wird dann bei 80°C für 15 Stunden getrocknet. Bei 300°C und 16 Stunden zersetzt sich die getrocknete Mischung. Schließlich wird der Katalysator bei 500°C für 10 Stunden kalziniert.

Referenzkatalysator R-2

[0027] In 40 ml destilliertem Wasser werden 2,4 g VOSO₄ · 5H₂O aufgelöst. Diese Lösung wird einer anderen Lösung zugegeben, die aus 27,0 g ortho-Phosphorsäure und 40 ml Wasser besteht. Dann werden unter stetigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 15,5 h Pseudo-Boehmit zugegeben. Dann wird für ungefähr eine Stunde heftig gerührt. Dem viskosen Gel werden vorsichtig und unter stetigem Rühren 15,0 g Triethylamin zugegeben. Das ganze wird erneut für ungefähr eine halbe Stunde heftig gerührt. Dann wird das Gel in eine mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven überführt. Hierhin wird die Mischung für 48 Stunden bei 165 °C kristallisiert. Der sich ergebende Feststoff wird abgefiltriert und mit destilliertem Wasser gespült. Nachdem bei 80°C getrocknet wurde wird der Katalysator bei 550°C für 6 Stunden kalziniert.

Beispiele

[0028] Die Versuche wurden in einer Apparatur mit einem Festbettreaktor durchgeführt, die kontinuierlich betrieben

werden konnte. Der Reaktor hatte eine Gesamtlänge von 200 mm, einen inneren Durchmesser von 9 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm. Der Reaktor wurde durch einen Ofen geheizt. Es wurden isothermale Bedingungen sichergestellt. Alle Experimente wurden unter Umgebungsdruck durchgeführt. Vor und hinter dem katalytischem Festbett befinden sich jeweils 1 g Quarzwolle. Vor dem Reaktor wird der Gasstrom in einem Verdampfer auf Reaktionstemperatur aufgewärmt.

5

Beispiel 1

[0029] Es wurden 5 ml von Katalysator C-1 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 4500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 7/31/30/32$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 2 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 12% und die Selektivität zu Propylen erreichte 92%. Die Ausbeute an Propylen betrug demnach 11%.

10

Beispiel 2

15 [0030] Es wurden 5 ml von Katalysator C-1 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 800 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 8/24/26/42$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 2 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 14% und die Selektivität zu Propylen erreichte 34%.

20

Beispiel 3

[0031] Es wurden 5 ml von Katalysator C-1 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 2000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/29/27/40$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 12 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 6% und die Selektivität zu Propylen erreichte 84%.

25

Beispiel 4

30 [0032] Es wurden 5 ml von Katalysator C-1 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 3000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 3/33/33/31$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 5 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 15% und die Selektivität zu Propylen erreichte 72%.

35

Beispiel 5

[0033] Es wurden 5 ml von Katalysator C-1 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 5000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 7/41/40/12$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 17% und die Selektivität zu Propylen erreichte 66%.

40

Beispiel 6

45 [0034] Es wurden 5 ml von Katalysator C-2 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 2000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/29/29/38$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 8 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 17% und die Selektivität zu Propylen erreichte 74% mit einer Ausbeute Propylen von 13%.

Beispiel 7

50 [0035] Es wurden 5 ml von Katalysator C-3 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 4000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/29/29/37$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 5 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 7% und die Selektivität zu Propylen erreichte 87%.

55

Beispiel 8

[0036] Es wurden 5 ml von Katalysator C-3 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 5000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 8/70/9/12$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 11 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 12% und die Selektivität zu Propylen erreichte 80%.

60

Beispiel 9

65 [0037] Es wurden 5 ml von Katalysator C-3 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 9/69/22/-$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 1 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 47% und die Selektivität zu Propylen erreichte 9%.

Beispiel 10

[0038] Es wurden 5 ml von Katalysator C-3 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 1500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/30/10/56$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 3 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 51% und die Selektivität zu Propylen erreichte 61%. 5

Beispiel 11

[0039] Es wurden 5 ml von Katalysator C-3 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 2500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/32/11/53$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 25% und die Selektivität zu Propylen erreichte 76%. 10

Beispiel 12

[0040] Es wurden 5 ml von Katalysator C-4 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 8/69/23/-$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 1 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 40% und die Selektivität zu Propylen erreichte 0%. 20

Beispiel 13

[0041] Es wurden 5 ml von Katalysator C-4 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 1500 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 4/32/11/53$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 30% und die Selektivität zu Propylen erreichte 40%. 25

Beispiel 14

[0042] Es wurden 0,2 ml von Katalysator R-1 in einer Siebfraction von 0,1–0,2 mm mit 0,6 ml SiC der gleichen Siebfraction gemischt und in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 2700 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 3/71/26/-$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 1 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 68% und die Selektivität zu Propylen erreichte 20%. 30

Beispiel 15

[0043] Es wurden 0,2 ml von Katalysator R-1 in einer Siebfraction von 0,1–0,2 mm mit 0,6 ml SiC der gleichen Siebfraction gemischt und in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 6000 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/32/12/54$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 5 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 30% und die Selektivität zu Propylen erreichte 61%. 35

Beispiel 16

[0044] Es wurden 5 ml von Katalysator R-2 in einer Siebfraction von 0,5–1 mm in den Reaktor gefüllt. Die Raumzeit betrug 900 h^{-1} , die molaren Konzentrationen (%) des Zulaufs waren $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 5/87/8/-$ und die Temperatur betrug 550°C . Probennahme der Produkte wurde nach 6 Stunden Reaktionszeit gestartet. Der Umsatz C_3H_8 war 47% und die Selektivität zu Propylen erreichte 14% mit einer Ausbeute Propylen von 7%. 40

Schlußfolgerungen

[0045] Beispiele 1, 2 und 5 zeigen den Einfluß der Raumzeit, d. h. der Verweilzeit, auf Umsatz und Selektivität. Höhere Raumzeiten verringern den Umsatz und steigern die Selektivität. 50

[0046] Keine Desaktivierung der Katalysatoren konnte im Rahmen der Untersuchungen festgestellt werden. Die in Beispiel 3 angegebenen Werte werden auch nach 3 und 6 Stunden erzielt. 55

[0047] Werden Beispiel 3 und 4 miteinander verglichen, deutet sich der Einfluß der Zugabe von Wasser auf die Ergebnisse an. In Beispiel 3 ist die Raumzeit geringer als in Beispiel 4. Damit würde eine geringere Selektivität erwartet, jedoch ergibt sich durch die Zugabe von Wasser eine höhere Selektivität für Beispiel 3 als für Beispiel 4. Gleichzeitig gilt, daß trotz der höheren Verweilzeit sich ein niedrigerer Umsatz einstellt. Das erklärt sich ebenfalls durch die Zugabe von Wasser. 60

[0048] Für den Katalysator C-3 zeigen Beispiele 7 und 11 den Einfluß der Raumzeit. Höhere Raumzeiten verbessern die Selektivität und erniedrigen den Umsatz. Einen Weg bei hohem Umsatz auch hohe Selektivitäten zu erhalten ist in Beispiel 8 angedeutet. Mit Erhöhung der Raumzeit kann gleichzeitig die Sauerstoffkonzentration im Zulauf erhöht werden. 65

[0049] Beispiele 9 und 10 zeigen den Einfluß der Zugabe von Wasser im Zulauf auf die Reaktion. Mit der Zugabe von Wasser erhöht sich die Selektivität sehr stark wobei der Umsatz unbeeinträchtigt erscheint. Gleiches gilt für Katalysator C-4 in den Beispielen 12 und 13. 65

[0050] Im Vergleich zu den Referenzkatalysatoren R-1 und R-2 werden höhere Selektivitäten mit den Katalysatoren

der vorliegenden Erfindung erreicht. In einigen Beispielen werden zudem die herkömmlichen Ausbeuten an Propylen übertroffen.

Tabelle 1: Übersicht der durchgeführten Versuche

Beispiel	Kat.	Vol. Kat. [ml]	SV [h ⁻¹]	C ₃ H ₈ /N ₂ /O ₂ /H ₂ O [mol%]	Temp. [°C]	TOS [h]	Umsatz [%]	Sel. C ₃ H ₆ [%]	Ausbeute C ₃ H ₆ [%]
1	C-1	5	4500	7/31/30/32	550	2	12	92	11
2	C-1	5	800	8/24/26/42	550	2	14	34	5
3	C-1	5	2000	4/29/27/40	550	12	6	84	5
4	C-1	5	3000	3/33/33/31	550	5	15	72	11
5	C-1	5	5000	7/41/40/12	550	6	17	66	11
6	C-2	5	2000	4/29/29/38	550	8	17	74	13
7	C-3	5	4000	4/29/30/37	550	5	7	87	6
8	C-3	5	5000	8/70/9/12	550	11	12	80	10
9	C-3	5	500	9/69/22/-	550	1	47	9	4
10	C-3	5	1500	4/30/10/56	550	3	51	61	31
11	C-3	5	2500	4/29/30/37	550	6	25	76	19
12	C-4	5	500	8/69/23/-	550	1	40	0	0
13	C-4	5	1500	4/32/11/53	550	6	30	40	12
14	R-1	0,2+0,6 SiC	2700	3/71/26/-	550	1	68	20	14
15	R-1	0,2+0,6 SiC	6000	1/32/12/54	550	5	30	61	18
16	R-2	5	900	5/87/8/-	550	6	47	14	7

* TOS = Time on Stream

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Erzeugung von Olefinen aus Alkanen, das **dadurch gekennzeichnet** ist, daß ein titanhaltiger Zeolith und/oder ein siliziumreiches, mesoporöses Material mit hexagonaler Struktur, aus der M41S-Klasse, das ein Metall der Gruppen im Periodensystem IVb, Vb, VIb, VIII, VIIb, Ib, Va und VIa enthält, für die Dehydrierung eingesetzt wird.
2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mesoporöses Material aus der M41S-Klasse die Metalle V, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Sb, Ti, und Te bzw. deren Gemische enthält.
3. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator zusätzlich ein Ele-

DE 100 18 724 A 1

ment der Gruppen im Periodensystem IVb, Vb, VIb, VIII, VIIIb, Ib, Va und VIa enthält.

4. Ein Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eines oder mehrere der folgenden Metalle V, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Sb, Ti, und Te enthält.

5. Ein Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich einer Schwefelbehandlung unterzogen wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von O₂ oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen ausgeführt wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in der Gasphase in einem Festbettreaktor oder Wirbelbettreaktor oder Riser-Reaktor ausgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -